

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/000459

JPO4/459

21.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-018169
[ST. 10/C]: [JP 2003-018169]

REC'D 05 MAR 2004

WIPO

PCT

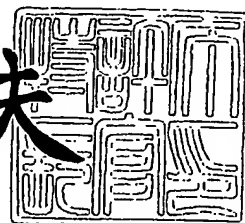
出 願 人
Applicant(s): ユニマテック株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3011568

【書類名】 特許願

【整理番号】 19119

【提出日】 平成15年 1月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 31/02

C08F 2/22

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック
株式会社内

【氏名】 佐川 俊正

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場駒木 1 8 7 - 1 1 ユニマテ
ック株式会社内

【氏名】 達 春美

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック
株式会社内

【氏名】 堀内 雅可

【特許出願人】

【識別番号】 502145313

【氏名又は名称】 ユニマテック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100066005

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100114351

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 和子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006231

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性分散液の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよびフッ素原子非含有重合性単量体を界面活性剤および分子量250～5000のポリプロピレングリコール系化合物の存在下で乳化処理した後、重合開始剤の存在下で共重合反応させることを特徴とする水性分散液の製造法。

【請求項 2】 生成共重合体中少くとも10重量%を占める量のポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートが用いられる請求項 1 記載の水性分散液の製造法。

【請求項 3】 炭素数12以上のパーフルオロアルキル基を含有する混合パーフルオロアルキル基をポリフルオロアルキル基として含有する(メタ)アクリレートが用いられる請求項 1 または 2 記載の水性分散液の製造法。

【請求項 4】 界面活性剤がポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤である請求項 1 記載の水性分散液の製造法。

【請求項 5】 さらに架橋性基含有重合性単量体が共重合される請求項 1 記載の水性分散液の製造法。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 または 5 記載の方法で製造された水性分散液。

【請求項 7】 撥水撥油剤として用いられる請求項 6 記載の水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性分散液の製造法に関する。さらに詳しくは、乳化安定性にすぐれ、撥水撥油剤等として好適に使用される水性分散液の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリフルオロアルキル基、一般にパーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレート共重合体を有効成分とする撥水撥油剤を用いて、繊維に撥水撥油性を

付与することが広く行われている。パーフルオロアルキル基(R_f 基)を有する(メタ)アクリレートは、化合物 R_fI から種々の反応によって製造されるが、ここで用いられるパーフルオロアルキルアイオダイド R_fI は、 C_2F_5I を出発物質とするテロメリゼーションによって合成され、一般式 $C_nF_{2n+1}I$ で表される化合物を形成するが、この化合物は種々の n 値の鎖長分布を有するものの混合物である。

【0003】

一般的には、 $C_6F_{13}I \sim C_{14}F_{29}I$ の成分が有効成分として利用され、 $C_{16}F_{33}I$ 以上の成分は有効な利用法もなく、また $C_{12}F_{25}I \sim C_{14}F_{29}I$ の各成分は生成量と消費量とが釣り合わず廃棄されているのが実情である。しかるに、近年の環境保護の規制および経済的見地から、これらの未利用資源乃至廃棄成分の有効利用が強く求められている。また、 $C_{12}F_{25}$ 以上の長鎖 R_f 基含有(メタ)アクリレートの重合体から、その水性分散液を調製しようとする、水性分散液の乳化安定性が不十分であるという問題が見られる。

【0004】

パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体の水性分散液の調製に際し、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,5-ペンタンジオール、ジエチルサクシネート等を添加する方法などが種々提案されているが(特公平4-32873号公報、同6-74409号公報、米国特許第6,180,740号明細書)、これらの方法では炭素数12以上、特に炭素数16以上のパーフルオロアルキルを含有する混合パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート共重合体の水性分散液における乳化安定性は、全く不十分なものであることが確認された。

【0005】

また、本出願人は先に、ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートとステアрил(メタ)アクリレートをベタイン型乳化剤およびノニオン性乳化剤を用い、 $pH2 \sim 5.5$ の条件下で乳化重合させて水性エマルジョンを製造する方法を提案しているが(特開平11-255,995号公報)、沈殿重量率や10%粒子径、50%粒子径、90%粒子径等で示される水性分散液のさらなる乳化安定性の点での改善が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、炭素数12以上のパーフルオロアルキル基を含有する混合パーフルオロアルキル基をポリフルオロアルキル基として含有する(メタ)アクリレートの共重合体にあっても、それを水性分散液として調製した場合乳化安定性にすぐれ、したがって撥水撥油剤等として有効に使用し得る水性分散液の製造法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよびフッ素原子非含有重合性単量体を界面活性剤および分子量250~5000のポリプロピレングリコール系化合物の存在下で乳化処理した後、重合開始剤の存在下で共重合反応させて水性分散液を製造することによって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】

ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートとしては、一般式

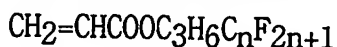
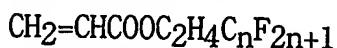
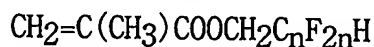


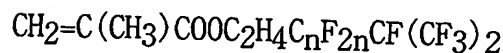
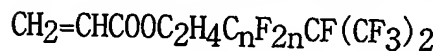
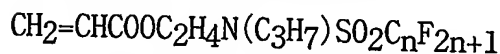
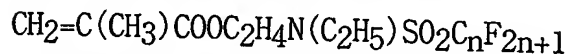
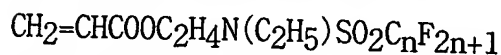
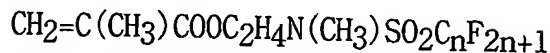
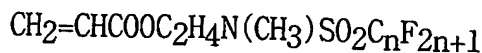
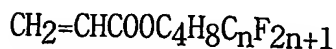
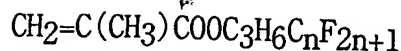
R: 水素原子またはメチル基

R₁: 2価の有機基

R_f: 炭素数4~20のポリフルオロアルキル基

で表わされるものが用いられ、例えば次のようなポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート化合物が示される。





【0009】

これらのパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート中のパーフルオロアルキル基は、種々の n 値を有する混合 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 基であることができ、そこに炭素数12以上、場合によっては炭素数16以上のパーフルオロアルキル基を有するものを混在させたパーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレートの共重合体を用いても、本発明では乳化安定性にすぐれた水性分散液を形成せしめることができる。これらのパーフルオロアルキル基(メタ)アクリレートは、水性分散液調製に用いられる共重合体中10重量%以上、好ましくは25~75重量%の割合で共重合され、撥水撥油性を発現させるようになる。

【0010】

ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートと共重合されるフッ素原子非含有重合性単量体としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ヘキシル、2-エチルヘキシル、 n -オクチル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル等のアラルキル基、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、3-エトキシプロピル等のアルコキシアルキル基でエステル化されたアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、フマル酸またはマレイン酸のジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジブチル、ジオクチル等のジアルキルエステル、酢酸

ビニル、カプリル酸ビニル等のビニルエステルが挙げられる。これらの内、ラウリルアクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等が撥水性、撥油性のバランス上好んで用いられ、特に好ましくはステアリルアクリレートが単独であるいはシクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等と組合せて用いられる。これらのフッ素原子非含有重合性単量体は、水性分散液調製に用いられる共重合体中90重量%以下、好ましくは75~25重量%の割合で用いられる。

【0011】

共重合体中には、その特性が損われない範囲、例えば共重合体中30重量%以下の割合で他の共重合可能な単量体を共重合させることができる。かかる共重合可能な単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アセトンアクリルアミド、ピペリレン、イソプレン、ペンタジエン、ブタジエン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルが挙げられる。

【0012】

また、必要に応じて、多官能性単量体またはオリゴマーを共重合体中30重量%以下の割合で共重合させることもできる。かかる多官能性単量体またはオリゴマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオール(メタ)ジアクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンメタクリレートアクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメ

タクリレート等が挙げられる。

【0013】

これらの各重合性単量体は、好ましくはポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤が用いられる界面活性剤乳化剤および分子量250～5000、好ましくは300～3000ポリプロピレングリコール系化合物乳化剤の存在下で共重合せしめる。

【0014】

乳化剤として作用する界面活性剤としては、好ましくはポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤の少くとも一種が、共重合体に対して1～20重量%、好ましくは5～15重量%の割合で用いられる。ポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイドとヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、多環フェニルエーテル、ヘキサデカノール、オレイン酸、 C_{12} ～ C_{18} のアルキルアミン、ソルビタンモノ脂肪酸等との縮合生成物が用いられ、好ましくはポリエチレンオキサイドとオクチルフェノールまたはノニルフェノールとの縮合生成物が用いられる。また、カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩、例えばステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルアンモニウムテトラデシルクロライド、トリメチルアンモニウムヘキサデシルクロライド、トリメチルアンモニウムオクタデシルクロライド、ドデシルベンジルジドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルメチルジ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、ジメチルアンモニウムジオクタデシルクロライド等やアルキルピリジニウム塩が用いられる。

【0015】

これらの乳化剤と組合せて用いられる乳化剤としてのポリプロピレングリコール系化合物としては、ポリプロピレングリコール、その末端モノメチルエーテル、グリセリンのプロピレングリコール付加物等が、共重合体に対して10～100重量%、好ましくは15～70重量%の割合で用いられる。これらのポリプロピレングリコール系化合物を用いない場合あるいはそれに代ってジプロピレングリコー

ル(分子量134)や1,6-ヘキサンジオールを用いた場合には、沈殿重量率、10%粒子径、50%粒子径、90%粒子径で示される水性分散液の乳化安定性が低下するようになる。

【0016】

共重合反応に先立って、界面活性剤乳化剤およびポリプロピレングリコール系乳化助剤の存在下でのポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよびフッ素非含有重合性単量体を含む重合性単量体の乳化処理が行われる。乳化処理は、高圧ホモジナイザ等を用いて十分に行われる。

【0017】

乳化処理された重合性単量体の共重合反応は、そこに添加されたラジカル重合開始剤の存在下で行われる。ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩等のいずれをも用いることができるが、好ましくは過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)・2塩酸塩等が用いられる。反応は、水媒体中約40~80℃で約1~10時間程度行われ、そこに固形分濃度約15~35重量%の水性分散液(水性エマルジョン)を形成させる。

【0018】

この際、ラジカル重合開始剤と共に、架橋性基含有単量体、例えばアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等を、共重合体中約10重量%以下、好ましくは約0.5~7重量%を占めるような割合で共重合させることができる。これらの架橋性基含有単量体をさらに共重合させると、繊維表面の水酸基と架橋したりあるいは自己架橋して、撥水撥油剤の耐久性を高めることができる。また、架橋剤としてブロックダイソシアネート、メラミン樹脂、尿素樹脂等を水性分散液中に添加することもできる。

【0019】

水性分散液中には、さらに他の添加剤として重合体エクステンダー、シリコーン樹脂またはオイル、ワックス等の他の撥水剤、防虫剤、帯電防止剤、染料安定剤、防錆剤、ステントブロッカー等の撥水撥油剤用途にとって必要な添加剤を添加することができる。

【0020】

このようにして得られる水性分散液は、紙、フィルム、繊維、布、織布、カーペットあるいはフィラメント、繊維、糸等で作られた布帛製品等に撥水撥油剤として有効に適用される。適用方法としては、塗布、浸漬、吹付け、パッディング、ロール被覆あるいはこれらの組合せ方法等が一般に用いられ、例えば浴の固形分濃度を約0.1~10重量%とすることにより、パッド浴として使用される。このパッド浴に被処理材料をパッドし、次いで絞りロールで過剰の液を取り除いて乾燥し、被処理材料に対する共重合体量が約0.01~10重量%になるように付着せしめる。その後、被処理材料の種類にもよるが、一般には約100~200℃の温度で約1分間乃至約2時間程度の乾燥が行われ、撥水撥油処理が終了する。

【0021】

【発明の効果】

本発明に係る水性分散液は、沈殿重量率および10%、50%、90%粒子径のデータによって示されるように、乳化安定性に著しくすぐれており、これは界面活性剤乳化剤と共にポリプロピレングリコール系乳化助剤を用いたため、乳化処理の均一性、混和安定性にすぐれた水性分散液を形成することを可能としているためであり、これを撥水撥油剤として用いた場合には、被処理材料にすぐれた撥水撥油性を付与することができる。

【0022】

また、炭素数12以上、場合によっては炭素数16以上のパーフルオロアルキル基を有するものを混在させたパーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレートの共重合体を用いても、乳化安定性にすぐれた水性分散液を形成せしめることができる。

【0023】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0024】

実施例 1

パーフルオロアルキルエチルアクリレート

133.5重量部

(パーフルオロアルキル基：C₆ 6%、C₈ 52%、C₁₀ 24%、
C₁₂ 7%、C₁₄ 2%合計91%の混合物で平均炭素数8.8)

ステアリルアクリレート	148.5	℥
ラウリルメルカプタン	0.9	℥
ポリプロピレングリコール	57.0	℥
(日本油脂製品ユニオール D-400)		
ポリオキシエチレン(n:30)モノ(ノニルフェニル)エーテル	2.5	℥
ポリオキシエチレン(n:50)モノ(ノニルフェニル)エーテル	8.6	℥
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	15.6	℥
イオン交換水	400.7	℥

以上の各成分を反応器に入れ、高圧ホモジナイザを用いて60MPaで乳化処理し、得られた乳化液をN₂ガスで30分間置換した。その後、反応器内温を徐々に上げ、40℃になったら、イオン交換水100重量部に溶解したN-メチロールアクリルアミド11.8重量部およびイオン交換水100重量部に溶解した2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)・2塩酸塩5.9重量部を投入し、さらに内温を徐々に70℃迄上げ、4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度32重量%の水性分散液978重量部を得た。

【0025】

実施例 2

実施例1において、他のパーフルオロアルキルエチルアクリレート(パーフルオロアルキル基：C₆ 2%、C₈ 39%、C₁₀ 37%、C₁₂ 10%、C₁₄ 2%、C₁₆ 0.6%、C₁₈ 0.1%合計91%の混合物で平均炭素数9.4)が同量用いられた。

【0026】

実施例 3

実施例1において、他のパーフルオロアルキルエチルアクリレート(パーフルオロアルキル基：C₆ 2.5%、C₈ 65%、C₁₀ 26%、C₁₂ 1%合計95%の混合物で平均炭素数8.1)が同量用いられた。

【0027】

比較例 1

実施例1において、ポリプロピレングリコール(分子量400)の代りに、同量のジプロピレングリコール(分子量134)が用いられた。

【0028】

比較例 2

実施例1において、ポリプロピレングリコール(分子量400)の代りに、同量の1,6-ヘキサンジオールが用いられた。

【0029】

以上の各実施例および比較例で得られた水性分散液の固形分濃度をイオン交換水で0.5重量%の濃度に希釈し、そこに綿/ポリエステル混紡布、ポリエステル布、ポリアミド布を浸漬し、撥水性(JIS L1092準拠)および撥油性(AATCC-TM118-1966準拠; その表-2に示す撥油性No. で表示)を測定した。その際の絞り後のwet pick upは綿/ポリエステル混紡布は100%、ポリエステル布は40%、ポリアミド布は60%であり、乾燥条件はいずれも80℃、10分間で、キュア条件は綿/ポリエステル混紡布、ポリエステル布は150℃、3分間、ポリアミド布は170℃、1.5分間であった。

【0030】

また、イオン交換水希釈前の水性分散液800mlを遠沈管にとり、3000rpmで30分間分離した後、沈殿を120℃で3時間乾燥後の重量から沈殿率を計算した。さらに粒度分布計MICROTRAC UPA 150を用いて、粒子径の小さい方からの頻度累計10%、50%、90%のときの粒子径を、それぞれ10%粒子径、50%粒子径(平均粒子径)、90%粒子径として測定した。

【0031】

得られた結果は、対の表1に示される。

表 1

測定項目	実-1	実-2	実-3	比-1	比-2
〔撥水性〕					
綿/ポリエステル混紡布	100	100	100	100	100
ポリエステル布	100	100	100	100	100
ポリアミド布	100	100	100	90	100

〔撥油性〕

綿/ポリエステル混紡布	7	7	7	7	7
ポリエステル布	8	8	8	8	8
ポリアミド布	5	5	5	4	5

〔水性分散液〕

沈殿重量率	(%)	0.002	0.008	0.000	0.892	0.453
10%粒子径	(μm)	0.0278	0.0314	0.0265	0.0623	0.0370
50%粒子径	(μm)	0.0430	0.0477	0.0427	0.0893	0.0697
90%粒子径	(μm)	0.0678	0.0718	0.0718	0.1384	0.1210

【0 0 3 2】

実施例 4

実施例1において、ステアリルアクリレート量148.5重量部の内26.5重量部をベンジルメタクリレートで置換し、また他のポリプロピレングリコール(日本油脂製品ユニオール D-250；分子量250)を用いて、乳化液の調製が行われた。

【0 0 3 3】

実施例 5

実施例4において、ベンジルメタクリレートの代りに、同量のシクロヘキシルメタクリレートが用いられた。

【0 0 3 4】

実施例 6

実施例5において、他のポリプロピレングリコール(日本油脂製品ユニオール D-600；分子量600)が同量用いられた。

【0 0 3 5】

実施例 7

実施例5において、ポリプロピレングリコールの代りに、同量のポリプロピレングリコールモノメチルエーテル(日本油脂製品ユニオール MME；分子量400)が用いられた。

【0 0 3 6】

実施例 8

実施例1において、ポリプロピレングリコールの代りに、同量のグリセリンのポリプロピレングリコール付加物 $\text{HO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_p\text{CH}[\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_q\text{H}][\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_r\text{H}]$ （日本油脂製品ユニオール TG-330；分子量330）が用いられた。

【0037】

以上の実施例4～8での測定結果は、次の表2に示される。

表 2

測定項目	実-4	実-5	実-6	実-7	実-8	
〔撥水性〕						
綿/ポリエステル混紡布	100	100	100	100	100	
ポリエステル布	100	100	100	100	100	
ポリアミド布	100	100	100	100	100	
〔撥油性〕						
綿/ポリエステル混紡布	7	7	7	7	7	
ポリエステル布	8	8	8	8	8	
ポリアミド布	5	5	5	5	5	
〔水性分散液〕						
沈殿重量率	(%)	0.011	0.003	0.009	0.016	0.010
10%粒子径	(μm)	0.0288	0.0314	0.0272	0.0333	0.0274
50%粒子径	(μm)	0.0464	0.0473	0.0441	0.0522	0.0441
90%粒子径	(μm)	0.0789	0.0742	0.0732	0.0811	0.0732

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 炭素数12以上のパーフルオロアルキル基を含有する混合パーフルオロアルキル基をポリフルオロアルキル基として含有する(メタ)アクリレートの共重合体にあっても、それを水性分散液として調製した場合乳化安定性にすぐれ、したがって撥水撥油剤等として有効に使用し得る水性分散液の製造法を提供する。

【解決手段】 ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよびフッ素原子非含有重合性単量体を界面活性剤および分子量250～5000のポリプロピレングリコール系化合物の存在下で乳化処理した後、重合開始剤の存在下で共重合反応させて水性分散液を製造する。

特願 2 0 0 3 - 0 1 8 1 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 0 2 1 4 5 3 1 3]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 4 月 2 3 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門 1 - 1 2 - 1 5
氏 名	ユニマテック株式会社